

28aYG-6

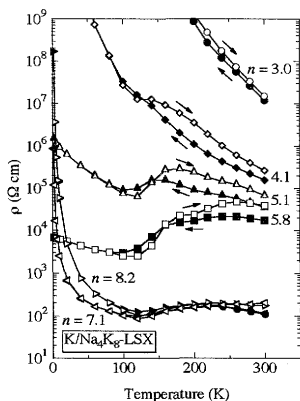
カリウムを吸蔵したゼオライトLSXの電気伝導度特性(II)

阪大理 荒木新吾, 大脇章弘, Nguyen Hoang Nam, 野末泰夫
Electrical conductivity of potassium-loaded zeolite LSX (II)
Grad. School of Sci., Osaka Univ.
Shingo Araki, Akihiro Owaki, Nguyen Hoang Nam, Yasuo Nozue

ゼオライトLSX (Low-Silica X)では、内径約13Åのスーパーケージと内径約7Åのβケージが、それぞれダイヤモンド構造で配列している。1ユニット(スーパーケージとβケージ)当たり12個ある陽イオンのうち、Na⁺を4個、K⁺を8個含むLSX(以下Na₄K₈-LSX)にKをn個吸蔵させた試料(以下K_n/Na₄K₈-LSX)では、n < 6.5でスーパーケージにクラスターが形成され、n > 6.5ではβケージにもクラスターが形成される[1]。6.7 < n < 8.0においてN型フェリ磁性が発現し、nの大きな試料では室温の反射スペクトルは金属的であり、よりnの大きな試料では室温のESRスペクトルも金属的である。本研究ではこのK_n/Na₄K₈-LSXの電気伝導度の温度依存性を測定し、K_n/K₁₂-LSXと比較した。

図はK_n/Na₄K₈-LSXの電気抵抗率ρの温度依存性である。nの増大とともに300Kのρは単調に減少する。n = 3.0, 4.1のρは低温側で発散的に増大し、絶縁体状態にあると考えられる。しかし、n = 5.1, 5.8では最低温度の2Kでも電気伝導率は有限の値を持つ。したがって、n = 5.1, 5.8においては低温で金属的であると考えられる。また、n = 5.1, 5.8のρは150K付近で1桁程度急激に変化する。この奇妙な振る舞いはK_n/K₁₂-LSXではより顕著に観測されている[2]。

n = 7.1, 8.2では室温のρはさらに2桁程度減少し100Ωcm程度になり、100K程度までほとんど変化せず、金属的に見える。しかし、約50K以下で急激に増大し、見かけ上、ギャップの小さな絶縁体のように見える。このような変化は、K_n/K₁₂-LSXでは観測されなかった。



- [1] D. T. Hanh 等, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学), 26aTF-11
- [2] 大脇章弘等, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学), 26aTF-8

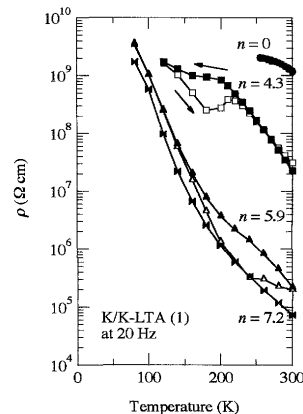
28aYG-7

アルカリ金属を吸蔵したゼオライトAの電気伝導度

阪大理 N.H. Nam, 久保洋輔, 大脇章弘, T.C. Duan, 荒木新吾, 野末泰夫
Electrical conductivity of alkali metal loaded zeolite A
Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University
N.H. Nam, Y. Kubo, A. Owaki, T.C. Duan, S. Araki and Y. Nozue

Zeolite A has the LTA-type framework-structure formed by α and β cages with inside diameters of 11 and 7 Å, respectively. Respective cages are arrayed in a simple cubic structure. When Rb-type zeolite A is loaded with Rb metal (denoted as Rb/Rb-LTA(1)), the ferrimagnetism of Rb clusters has been observed. The electrical resistivity ρ at 300 K decreases with increasing loading density per α cage (or β cage), n, in accordance with the metallic properties expected from the increase in the mid-infrared absorption, suggesting that Rb/Rb-LTA(1) changes from insulator to metal with increasing n [1]. When K-type zeolite A is loaded with K metal (K/K-LTA(1)), ferromagnetic properties of K clusters are observed and assigned to the canted antiferromagnetism. The Urbach tail was observed in optical absorption spectra at any loading densities up to the maximum value n = 7.2, suggesting that all of samples are insulating [2]. In this study, we report the electrical resistivity of K/K-LTA(1) powders in comparison with that of Rb/Rb-LTA(1).

Figure shows the temperature dependence of ρ at the low-frequency limit (20 Hz). The value of ρ is different in the temperature cool-down and warm-up processes as indicated by filled and open marks, respectively. The unloaded sample (n = 0) shows very high ρ assigned to the ionic conduction. With increasing n to 4.3 and 5.9, ρ decreases to 2.3 × 10⁷ and 2.2 × 10⁵ Ωcm at 300 K, respectively. However, these values are ~4 orders larger than those of Rb/Rb-LTA(1), indicating that K/K-LTA(1) are more resistive. With increase n to 7.2, values of ρ do not show a remarkable decrease. All of samples have a remarkable increase with decreasing temperature and are resistive. These results are well consistent with the insulating behavior expected from optical properties.



- [1] Nguyen Hoang Namほか, 日本物理学会2008年9月, 23a-WF5
- [2] T. Nakano et al., Eur. Phys. J. D 9 (1999) 505.

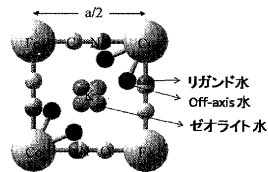
28aYG-8

結晶水制御したシアノ錯体の電子密度レベルでの構造変化

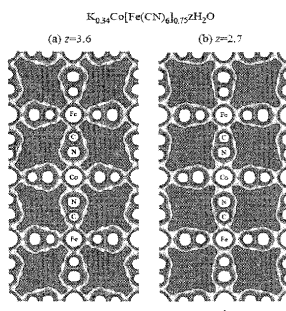
JASRI/SPring8^A, RIKEN SPring-8 Center^B, 東大新領域^C, 筑波大数理^D
金廷恩^A, 加藤健一^B, 高田昌樹^{A,B,C}, 柴田恭幸^D, 守友浩^D
MEM analysis of water-controlled cyanide complex
JASRI/SPring-8^A, RIKEN SPring-8 Center^B, University of Tsukuba^C
J.E.Kim^A, K.Kato^B, M. Takata^{A,B,C}, T. Shibata^D, Y. Moritomo^D

シアノ錯体は、遷移金属がCNに架橋されたシアノ錯体骨格と骨格に内包されるアルカリ金属や水から構成されている。さらに、シアノ錯体の物性は、水やアルカリ金属の濃度とともに大きく変化することが分かってきた[1-2]。

我々は、結晶水がシアノ錯体骨格に及ぼす影響を深く理解するために、K_{0.34}Co[Fe(CN)₆]_{0.75}·2H₂O (z=3.6, 2.7)の放射光粉末回折データからMEM/Rietveld解析を行った。その結果、水の位置はゼオライト水、リガンド水、off-axis水の3サイトが存在することが明らかとなった(図1)。また、ゼオライト水とoff-axis水が脱水しやすいことが分かった。さらに、水がシアノ錯体の電子構造に及ぼす影響を詳細に調べるため、z=3.6と2.7のMEM電子密度分布を求めた。その結果、脱水に伴いCoイオンの結合電子密度分布が大きく変化することが明らかとなった(図2)。Co周りの電子数は脱水に伴い、0.5個減少していった。講演では、結合電子レベルの精密構造解析の結果に基づき、結晶水がシアノ錯体骨格に及ぼす影響について詳細に議論する。



【図1】シアノ錯体の水の位置(a=格子定数)



【図2】K_{0.34}Co[Fe(CN)₆]_{0.75}·2H₂O (z=3.6, 2.7)のMEM電子密度分布(100面)。等高線は0.2e/A³間隔で0.35eから3.0eまで。

- [1] F. Nakada et al., Phys. Rev. B 77, 224436 (2008).
- [2] Y. Moritomo et al., Appl. Phys. Exp., 1 111301 (2008).

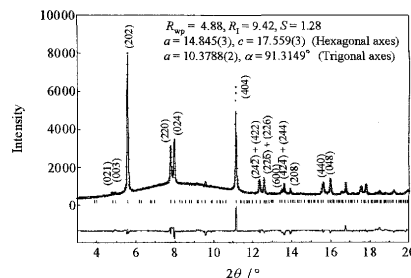
28aYG-9

Co-Fe シアノ錯体の構造のカチオン濃度依存性

筑波大数理^A, JASRI/Spring-8^B
五十嵐一泰^A, 松田智行^A, 金廷恩^B, 守友浩^A

ブルーシアンブルー型シアノ錯体 AM₄[M'(CN)₆]_zは、遷移金属イオン(M, M')は面心立方晶系(Fm-3m)に属し、NaCl型のシアノ架橋3次元ネットワークを構成する。さらに、アルカリ金属イオン(A)がそのネットワーク空隙を占有し、電圧印加でその濃度を制御することができる。[1] これまで、我々は、価数制御されたCo-Feシアノ錯体薄膜Na_{1.60-8}Co[Fe(CN)₆]_{0.92}·2.9H₂Oを系統的に作成し、そのホール濃度(δ)に依存した磁気物性・光物性を明らかにしてきた。[2]。今回は、その構造物性に着目し詳細な研究を行った。

右図は、δ=0における放射光粉末回折パターン(300K)である。測定は、SPring-8のBL02B2ビームラインで行った。得られた反射は、菱面晶(R-3m)で指数付けが可能である。Rietveld構造解析で格子定数の精密化を行ったところ、立法晶からのずれはおよそ1.3度であった。ブルーシアンブルー類似体の大部分は、面心立方晶かヤンテラー歪に由来した正方晶に属することが知られており[3]、菱面晶歪は極めて珍しい。300Kから90Kまでの構造の温度依存性を調べたが、菱面晶のみであった。しかしながら、δ=0.25の試料では、菱面晶歪が消失した。講演では、より詳細な構造のδ依存性、温度依存性に基づき、Na_{1.60-8}Co[Fe(CN)₆]_{0.92}·2.9H₂Oの構造相図を明らかにする。さらに、この特異な菱面晶歪の起源について考察を加える。



- [1] Y. Moritomo and, T. Shibata, Appl. Phys. Lett. 94 (2009), in press.
- [2] K. Igarashi, et al., Phys. Rev. B 78, 235106 (2008).
- [3] T. Matsuda, et al. Submitted.